

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-065171

(43)Date of publication of application : 20.04.1982

(51)Int.Cl.

A23L 3/34

(21)Application number : 55-139879

(71)Applicant : ASAMA KASEI KK

(22)Date of filing : 08.10.1980

(72)Inventor : YAJIMA MIZUO

(54) COATED LYSOZYME PHARMACEUTICAL FOR FOOD ADDITIVE AND ITS PREPARATION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an antiseptic and preservative of a food, by mixing a lysozyme with a molten edible fat or oil having a melting point $\geq 40^{\circ}\text{C}$, and spraying and solidifying the resultant mixture.

CONSTITUTION: An edible fat or oil, e.g. beef tallow, hardened palm oil, lecithin or beeswax, having a melting point $\geq 40^{\circ}\text{C}$, or wax or a mixture thereof is molten under heating, and a lysozyme (crystal powder or crude powder) is mixed therewith. The resultant mixture is then sprayed into a room at ordinary temperature to give a particulate coated lysozyme pharmaceutical, 80% or more of which has a particle diameter $\leq 400\mu\text{m}$. The resultant pharmaceutical is used as an antiseptic and preservative by the addition to paste products of fish or livestock meat such as boiled fish paste of ham, boiled noodles and other kinds of food.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—65171

⑤ Int. Cl.³
A 23 L 3/34

識別記号

庁内整理番号
6714—4B

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 食品添加用被覆リゾチーム製剤およびその製造法

東京都江東区大島4-1-3-207

⑮ 特 願 昭55—139879

⑯ 出 願 昭55(1980)10月8日

⑰ 発 明 者 矢嶋瑞夫

⑱ 出 願 人 アサマ化成株式会社
東京都中央区日本橋小伝馬町20—3

明 細 書

1. 発明の名称

食品添加用被覆リゾチーム製剤およびその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) リゾチーム結晶粉末及び／または成分中にリゾチームを含む粉末を融点40℃以上の可食性油脂及び／または可食性ろうで被覆した粉末状の食品添加用被覆リゾチーム製剤。
- (2) 融点40℃以上の可食性油脂及び／または可食性ろうを加熱して液状となし、それとリゾチーム結晶粉末及び／または成分中にリゾチームを含む粉末とを混合し、攪拌して分散液としたのち、該可食性油脂及び／または可食性ろうの融点以下の温度の室内に噴霧冷却し、粉末状にすることを特徴とする食品添加用被覆リゾチーム製剤の製造法。
- (3) リゾチーム結晶粉末及び／または成分中にリゾチームを含む粉末を融点40℃以上の可食性油脂及び または可食性ろうで被覆した粉

末状の被覆リゾチームを有効成分とする食品の防腐・保存剤

- (4) リゾチーム結晶粉末及び または成分中にリゾチームを含む粉末を融点40℃以上の可食性油脂及び または可食性ろうで被覆した粉末状の被覆リゾチームを食品に添加することを特徴とする食品の防腐・保存方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、リゾチームを食品製造時に添加することなく、加熱時に溶出するように被覆を施した食品添加用リゾチーム製剤およびその製造法に関するものである。

リゾチームは、ペニシリンを発見したフレミングにより1922年に人の鼻汁から溶菌現象を起す酵素とし発見され、その後の研究により、リゾチームは、動物、人などの体液、組織中に広く分布して存在することがわかり、これは外界からの感染防禦、免疫反応、アレルギー反応などに関与しているためと考えられている。現在主として医薬として汎用されているがリゾチー

ムの溶菌作用すなわち細菌の細胞壁に作用して、酵素的に溶解または破壊作用は、ある限られた細菌の細胞壁にしか作用しないが、強力な静菌剤として働き、毒性のない天然の食品保存剤としても広く利用されている。リゾチームの中で特に工業的に比較的多量に得られるものとしては、卵白リゾチームがあり、これが現在広く利用されている。この卵白リゾチームは、*Micrococcus lysodeikticus* *B. Megatherium* *B. Subtilis* (枯草菌) *Sarcina lutea* 火落菌などに有効で、かまぼこ、ちくわ、ソーセージなどの魚肉畜肉練製品、ゆでめん、もち、豆腐、カスタードクリーム、フラワーペーストなどの食品に対して、保存剤として使用されている。リゾチームは、通常の食品のPH範囲であるPH 3.5~7.0で作用し、しかも熱に対する安定性は通常の酵素よりも大で、例えば卵白リゾチームの場合PH 3.0~6.5の水溶液中で安定(PH 4.5, 100℃で3分の加熱に耐える)である。したがって通常の食品の製造時に添加して、加熱工程を経ても、十

分はリゾチームの効力を失活させてしまう場合があるということである。リゾチームは熱に対して安定性が比較的良好といってもやはり複雑な酵素の一種であることにはかわりなく、合剤とする成分によっては、失活し、もはや食品の防腐剤としての効力を失ってしまい、実用に供しない場合が多い。たとえば、アスコルビン酸、クエン酸、リンゴ酸、フマル酸、ソルビン酸、グルコノデルタラクトンなど、食品に広く利用されている有機酸とリゾチームを混合して合剤にした場合、両者が粉末状であっても、しばらく保存しているとリゾチームはだんだん失活していく。また有機酸だけでなく、リン酸塩、重リン酸塩、炭酸塩などのアルカリ性物質との合剤も、リゾチームの失活をまねく。したがってリゾチームと合剤できる物質はPHとして中性に近いごく限られた物質のみであり、これまでグリシンや糖質が使用されているだけであった食品の品質の向上あるいは保存性の向上のため、多くの食品添加物が使用されているが、計量、

分に耐えることが可能である。しかしながら実際の食品に添加した場合、予想外に防腐効力が低い場合が多い。その理由は、リゾチームがでんぷん粒に吸着されやすいからである。例えば、生のでんぷんを10%含む水に100μの卵白リゾチームを加え、攪拌した後、その上澄液について、リゾチームの活性度を測定すると5~10%程度に激減している。残りの90~95%はでんぷん粒に吸着されたままであり、この吸着された状態のリゾチームは細菌に対する溶菌作用はもはや無くなっている。しかし上記のでんぷん液をあらかじめ加熱して、のり状すなわちでんぷんの水溶液とし、これに卵白リゾチーム100μ添加した場合、90~95%程度の活性度が残存しており、吸着は非常に少ない。でんぷんは食品に広く利用されており、当然リゾチームを添加した場合、前述の吸着現象が生じその効力の低下をまねくことになる。

リゾチームを食品保存剤として使用する場合、もう一つの問題点は、たとえリゾチームが粉末状であっても他の食品添加剤と合剤にした場合、リ

輸送などの手間を省くため、ある食品製造において必要な添加物は、あらかじめ混合した合剤を使用する場合が多いが、リゾチームは合剤の際に限定をうけるため、きわめて不便であった。またリゾチームの食品に対する添加量は数10μであり、非常に微量であるため、取扱いが不便であり、その点からも希釈する必要があり希釈の目的で他の物質との合剤が要求されており、他の物質と自由に混合できて、しかも失活しないリゾチーム製剤が強く要望されていた。

以上の問題点を解決するために、本発明者等は、長期間にわたって鋭意研究を重ねた結果、本発明に到達した。すなわちリゾチーム結晶粉末及び/またはリゾチームを成分として含む粉末を融点40℃以上の可食性油脂及びまたは可食性ろうで被覆することにより、常温においては、リゾチームが食品中へ溶出していくことをできるだけ防止し、加熱工程において、被膜が破壊されると同時にリゾチームが溶出し、それと同時に食品中のでんぷんがのり化(α化)

し吸着によるリゾチームの効力の著しい減少を防止することができる。これを見出したものである。なおでんぶん粒に吸着されたリゾチームは加熱してでんぶんを α -化すればでんぶんから溶出してきて食品中に均一に拡散するのではないかと考えられるが、けっしてそのようにはならない。一般に食品中においては、でんぶんは加熱されると α -化するが、液状食品で加熱後均一に攪拌される場合を除いて、元のでんぶん粒が膨潤した状態で存在し、けっしてのり状になって食品全体に広がることはない。

またリゾチーム自身も一種の蛋白質であり、高分子物質であるので、一旦でんぶん粒に吸着されると、たとえでんぶんが α -化されても、そのでんぶん粒から溶出していくことは、低分子物質の場合に比べて容易ではない。したがって加熱工程を経ても、 α -化したでんぶんが膨潤した状態で存在するような食品においては、でんぶんへのリゾチームの吸着は、できるだけ防止するようにしなければならない。

よびその製造方法を提供するにある。

更に本発明の目的は、他の食品添加剤と合剤とした場合、リゾチームの効力がそこなわない新規な食品添加物被覆製剤およびその製造方法を提供するにある。

本発明において使用される可食性油脂としては、例えば牛脂、豚脂、魚油、鶏油、鯨油、パーム油、大豆油、綿実油、ナタネ油などの動植物油脂及びそれらの硬化油、モノグリセリド、アセチルモノグリセリド、シヨ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル（スパン）、レシチンなどの食品添加用界面活性剤などをあげることができる。また可食性ろうとしては、例えばみつろう、鯨ろう、木ろう、カルナウバろうなどをあげることができる。これらの可食性油脂や可食性ろうは、単独又は必要により2種以上混合しても、もちろんさしつかえない。混合した場合、その混合物が融点40℃（好ましくは45～70℃の範囲）以上であればよく、それぞれ単独で融点40℃以上である必要はない。被

しかしリゾチームが水によく溶解すること、また添加量が数10⁴という微量であることから、通常の方法ではでんぶんへの吸着を防止することは不可能であり、本発明によってはじめて可能となったものである。また本発明の被覆リゾチームは、リゾチームの表面が被覆されているため、合剤にしても他の物質と直接に接触することはないので、混合される物質が粉末状であれば制限なく、合剤が可能であり、その合剤を保存しておいても、リゾチームの失活はない。

したがって、本発明は前述した従来技術の欠点をことごとく解決したものであり、非常に価値の高い発明である。

よって、本発明の目的は、あらゆる食品に防腐・保存剤として適用可能でかつ効力の優れた新規な食品添加用被覆リゾチーム製剤およびその製造方法を提供するにある。

更に本発明の目的は、でんぶんを含有する食品に防腐・保存剤として適用可能でかつ効力の優れた新規な食品添加用被覆リゾチーム製剤お

膜の融点が40℃以下の場合には、夏期において、場合によっては被膜が相互に融着し、固結状態となり、被覆粒子1個1個が独立して存在できず、もはや使用に耐えられない。なお被膜の融点とでんぶんの α -化温度とは必ずしも一致させる必要はない。加熱工程において急速に加熱される食品においては、加熱工程中に被膜が破壊され中のリゾチームが溶出してくることになるが、リゾチームが溶出して食品全体に拡散していく間に、急速加熱による温度の急上昇で、でんぶんが α -化されるので、リゾチームが著しく吸着されるようなことはない。

本発明においてリゾチームとは、リゾチームのほか、例えばリゾチームクロライドの如きリゾチーム塩類をも包含する概念を意味する。また主として卵白から製造されるが、他の方法、例えばある種の細菌、カビから生産されたリゾチームなど、いかなる方法で製造されたリゾチームでも本発明は可能であり、リゾチームの起源は問わなく、また、本発明で用いられるリゾチーム

は、精製されたリゾチーム結晶粉末、又はリゾチームを成分として含む粉末であれば良い。リゾチーム抽出工程における粗製のリゾチーム粉末もちろん使用可能である。これらのリゾチーム粉末の混合物が使用できることはもちろんのことである。

リゾチーム粉末の粒子径は80%以上が150 μ 以下のもの、好ましくは100 μ 以下のものがよい。

被覆リゾチーム製剤におけるリゾチームと被膜成分の比率は、リゾチーム/被膜成分が99から70/30までの比率、好ましくは、10/90±60/40の範囲である。被覆リゾチーム製剤の粒子径は、その80%以上が400 μ 以下の粒子径を有するもの、好ましくは、80%以上のものが300 μ ~20 μ の範囲に入るような粒度分布をもったものがよい。

次に被覆リゾチーム製剤の製造法についてのべる。まず、被膜となる可食性油脂、可食性ろう、またはそれらの混合物を融点以上に加熱して液状にする。これにあらかじめ、ふるいを通

存効果を高めることができる。またこれらの食品の製造において用いられる原料、副原料、あるいは添加物など、これらの物質で粉末状であれば、被覆リゾチーム製剤とは自由に混合可能で、しかもその混合物の安定性は良好であり、食品製造上きわめて便利である。従来の被覆していないリゾチームの合剤は酸性、アルカリ性物質との混合は、リゾチームの失活をまねき不可能であった。

次に実施例をあげて本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明がこれらのみに限定されることがないことはいうまでもない。

実施例 1.

牛脂硬化油（融点約59℃）9.5 kgを70℃に加熱して液状にし、これに卵白リゾチーム結晶粉末（平均粒子径約80 μ ）0.5 kgを加え攪拌して均一な分散液とする。この分散液を約70℃の温度に保持しながら約32℃の室内に回転円盤形噴霧機を用いて噴霧し、80%以上の粒子が300 μ ~50 μ の粒子径を有する被覆リゾチーム製剤を

して、かたましきものを除いたリゾチーム粉末を入れ、攪拌して均一な分散液にする。この分散液を噴霧機を用いて被膜成分の融点以下の室内に噴霧し冷却し被覆粒子を得る。噴霧機としては、回転円盤形噴霧機、高圧で噴霧させる一流体ノズル形噴霧機、ガスで噴霧させる二流体ノズル形噴霧機などが使用できるが、粘度の高い分散液を噴霧する場合は、回転円盤形噴霧機が適している。

リゾチームは酵素の中では、耐熱性を有する方に属し乾燥した粉末又は結晶粉末の状態では、さらに耐熱性は大きく、可食性油脂または可食性ろう中で被覆の際、加熱される程度では、酵素の失活は全く問題にはならない。

このようにして得られた被覆リゾチーム製剤は、かまぼこ、ちくわ、はんぺん、魚肉ソーセージ、ウインナーソーセージ、ハム類などの魚畜肉練製品、ゆでめん類、焼そば、フラワーペースト、カスタードクリームなどの食品において利用でき、被覆していないリゾチームよりも著しく保

得る。

実施例 2

バーム硬化油（融点約60℃）6 kgを加熱して溶融し、これに卵白リゾチーム粗結晶粉末（リゾチーム純度40%、平均粒子径約100 μ ）1 kgを加え、ホモミキサーで攪拌して均一な分散液とする。これを約75℃に保持しながら実施例1と同様に処理して被覆リゾチーム製剤を得る。

実施例 3

豚脂硬化油（融点約55℃）9 kg、みつろう（融点約45℃）0.8 kg、大豆レシチン（純度約60%、常温で液状）0.1 kgを混合し加熱溶融する。これに卵白リゾチーム結晶粉末（平均粒子径約60 μ ）0.1 kgを加え攪拌して均一な分散液とし約70℃に保持しながら圧縮空気を用いた二流体ノズル形噴霧機を使用し約35℃の室内に噴霧し被覆リゾチーム製剤を得る。この被覆リゾチーム製剤の粒子径は80%以上が400 μ ~30 μ の範囲に入る粒子径を有する。尚本製剤1部にアスコルビン酸0.5部配合した製剤は、30℃、6ヶ月産待試験でも安定であった。

実施例 4

ナタネ硬化油（融点約 8 ℃）とスパン60（融点約 50 ℃）1 kg を混合し加熱して溶融する。これに卵白リゾチーム結晶粉末（平均粒子径約 80 μ）1 kg を加え攪拌して均一な分散液とする。これを約 80 ℃ に保持しながら実施例 1 と同様に処理し被覆リゾチーム製剤を得る。

実施例 5

牛脂硬化油（融点約 60 ℃）7.3 kg、カルナウバろう（融点約 70 ℃）0.5 kg、ショ糖脂肪酸エステル（HLB 5、約 50 ℃ 軟化）0.2 kg を混合し、加熱して溶融する。これに卵白リゾチーム結晶粉末（平均粒子径約 80 μ）2 kg を加え攪拌して均一な分散液とした後、分散液を約 75 ℃ に保持しながら実施例 1 と同様に処理して被覆リゾチーム製剤を得る。

実施例 6

モノグリセライド（融点約 50 ℃）7 kg を加熱溶融し、これに 3 kg の卵白リゾチーム結晶粉末（平均粒子径約 80 μ）を加え、攪拌して均一な

分散液とした後、約 80 ℃ に保持しながら実施例 1 と同様に処理し被覆リゾチーム製剤を得る。

実施例 7

牛脂硬化油（融点約 60 ℃）7 kg、みつろう（融点約 45 ℃）0.5 kg を混合し加熱溶融する。これに卵白リゾチーム結晶粉末（平均粒子径約 80 μ）2.5 kg を加え、攪拌して均一な分散液とする。これを約 70 ℃ に保持しながら実施例 1 と同様に処理して被覆リゾチーム製剤を得る。

実施例 8

牛脂硬化油（融点約 60 ℃）3.9 kg、大豆レシチン（純度約 60%、常温で液体）0.1 kg を混合し、加熱溶融する。これに卵白リゾチーム結晶粉末（平均粒子径約 80 μ）6 kg を加え、ホモミキサーで十分に攪拌して均一な分散液をつくる。これを実施例 1 と同様に処理して被覆リゾチーム製剤を得る。

次に本発明の効果を具体的に詳細に説明するため試験例を掲げる。

試験例 1（かまぼこ）

かまぼこ用冷凍すり身 8 kg に食塩 65 g を加え 30 分間らいかいした。これに実施例 7 で得られた被覆リゾチーム製剤（リゾチーム含有率 25%）4 g（リゾチームとして 1 g）、でんぷん 300 g、グルコノデルタラクトン 50 g、水 600 ml 添加しさらに 10 分間らいかいし、次いで板付け、蒸煮してかまぼこを製造した。また上記と同じかまぼこ用冷凍すり身を用いて、同じ原料配合割合で被覆リゾチームのかわりに、被覆していないリゾチームを添加した試験区（リゾチームとしての添加量は同じ）、およびリゾチームを全く添加していない無添加試験区をつくり、保存効果を比較した。保存試験は 30 ℃ に保存し、カビ、ネトの発生を観察した。

保存試験の結果を表 1 に示す。表 1 から明らかな如くリゾチーム添加区と比較して被覆リゾチーム製剤添加区が著しくすぐれている。

表 1

| 試験区 | 保存日数（30 ℃） | | | | | | |
|--------------|------------|------|-------|------|-------|------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 被覆リゾチーム製剤添加区 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 0/10 | 3/10 | 7/10 | 10/10 |
| リゾチーム添加区 | 0/10 | 0/10 | 2/10 | 5/10 | 10/10 | | |
| 無添加区 | 3/10 | 6/10 | 10/10 | | | | |

注）分母が供試したかまぼこの数を示し、分子は変敗した数を示す。

試験例 2（ウインナーソーセージ）

ウインナーソーセージの主原料として豚肉 1 kg、マトン 1 kg、かじき 0.3 kg、豚脂 0.3 kg 及び氷 0.7 kg を用い、これに副原料として主原料 3.7 kg に対してでんぷん 3%、砂糖 0.3%、グルタミン酸ナトリウム 0.2%、オニオン粉末 0.4%、コショウ 0.1%、ナッツメグ 0.1%、シナモン 0.1%、コリアンダー 0.1% および PH 調整剤としてグルコノデルタラクトン 0.5%、さらに実施例 5 の被覆リゾチーム製剤（リゾチーム含有率 20%）を 0.05%（リゾチームとし

表 2

| 試験区 | 25℃保存日数 | | | |
|--------------|---------|-------|-------|-------|
| | 2 | 4 | 6 | 8 |
| 被覆リゾチーム製剤添加区 | 0/20 | 2/20 | 9/20 | 20/20 |
| リゾチーム添加区 | 0/20 | 9/20 | 20/20 | |
| 無添加区 | 5/20 | 20/20 | | |

注) 分母が供試したウィンナーソーセージの数を示し、分子は変敗数を示す。

試験例 3 (ゆでめん)

市販のゆでめん用小麦粉(水分13.8%) 2kgに実施例5の被覆リゾチーム製剤(リゾチーム20%含有) 0.025%を加え、さらに水32%および食塩2.5%を添加し低速で15分間混練した後、さらに低速2段ロールで厚さ10mm程度の厚めん帯をつくった。次にこれを25℃で20分間放置して熟成させた。このめん帯を練延機にかけて厚さ約2mmにしたのち、切出しロール(12)で切出し、めん線とした。この生めんを200gずつに分け、93℃の熱湯中で10分間加熱した。

て0.01%)を加えサイレントカッターで10分間混合した。次いでこれを腸に充填し、75℃で10分間乾燥したのち80℃で20分熱湯中で加熱しさらに放冷してウィンナーソーセージを製造した。同じ方法で被覆リゾチーム製剤のかわりに被覆していないリゾチームを添加したもの(リゾチームとしての添加量は、上の被覆リゾチーム製剤を添加した場合と同じ)、およびリゾチームを全く添加しないもの(無添加区)をつくり、保存効果を比較した。保存試験方法としては、ウィンナーソーセージをそれぞれ20本ずつ取り、殺菌したシャーレに2本ずつ入れ、25℃に保存して変敗の状況を調べる方法で行った。

結果を表2に示す。表2より明らかなごとくりゾチーム添加区と比較して被覆リゾチーム製剤添加区が明らかにすぐれている。

水切り後真空包装し、さらに95℃で30分間加熱して殺菌した。この製品を30℃で保存し、保存試験を行った。なお同じ条件で、被覆リゾチーム製剤のかわりに被覆していないリゾチームをリゾチームとして同じ添加量添加したもの、および全く添加していないもの(無添加区)をつくり、保存性を比較した。

保存試験の結果は表3に示す。表3から明らかな如くりゾチーム添加区と比較して被覆リゾチーム製剤添加区が著しくすぐれている。

表 3

| 試験区 | 30℃における保存日数 | | | | | | | | | |
|--------------|-------------|------|-------|------|-------|------|------|-------|--|--|
| | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | | |
| 被覆リゾチーム製剤添加区 | | | | 1/10 | 3/10 | 5/10 | 7/10 | 10/10 | | |
| リゾチーム添加区 | | 2/10 | 5/10 | 8/10 | 10/10 | | | | | |
| 無添加区 | 2/10 | 7/10 | 10/10 | | | | | | | |

注) 分母が供試した包装めんの数を示し、分子は変敗した数を示す。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.